

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B27N 3/00, C08G 18/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/05475 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. März 1994 (17.03.94)
---	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02358 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1993 (01.09.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 29 396.0 3. September 1992 (03.09.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GLUNZ AG [DE/DE]; Caldenhofer Weg 159, D-59063 Hamm (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KRAMER, Jürgen [DE/DE]; Stieglitzweg 30, D-21224 Rosengarten (DE). (74) Anwalt: REHBERG, Elmar; Am Kirschberge 22, D-37085 Göttingen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
--	---

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING FIBRE OR PARTICLE BOARDS**(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SPAN- ODER FASERPLATTEN****(57) Abstract**

A process is disclosed for manufacturing fibre or particle boards. A polyurethane reaction accelerating catalyst is added to a binder containing NCO groups. Lignocellulose-containing particles or fibres are coated with the binder and then shaped into a mat which is pressed under the influence of heat to form a particle or fibre board.

(57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zur Herstellung von Span- oder Faserplatten wird einem NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittel ein eine Polyurethanreaktion beschleunigender Katalysator zugesetzt. Mit dem Bindemittel werden lignocellulosehaltige Späne oder Fasern belemt, die anschließend zu einer Matte geformt und unter Einwirkung von Wärme zu der Span- bzw. Faserplatte verpreßt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Span- oder Faserplatten

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Span- oder Faserplatten, wobei lignosecellulosehaltige Späne oder Fasern mit einem NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittel beleimt, zu einer Matte geformt und unter Einwirkung von Wärme zu der Span- bzw. Faserplatte verpreßt werden.

Bereits aus der AT-PS 270 189 ist es bekannt, Span- und Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen als reaktive Gruppen aufweisenden Bindemittels herzustellen. Hierbei wird eine Isocyanatlösung auf lignocellulosehaltige Späne oder Fasern aufgebracht. Aus den Spänen bzw. Fasern wird anschließend eine Matte geformt, die unter Einwirkung von Wärme zu der Span- bzw. Faserplatte heißverpreßt wird. Vorteilhaft weist eine mit einem NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittel gebundene Span- oder Faserplatte eine hervorragende Feuchtebeständigkeit und keinerlei von Bindemittel herrührende Formaldehydmission auf. Als nachteilig stellt sich jedoch heraus, daß NCO-Gruppen aufweisende Bindemittel im Vergleich zu anderen Bindemitteln geringere Klebwirkung aufweisen, die zudem durch vergleichsweise hohe Temperaturen und lange Preßzeiten beim Heißpressen der Span- bzw. Faserplatte aktiviert werden muß. Entsprechend machen sich bei der Herstellung von Span- und Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels die Kosten für einen hohen Bindemittelanteil am Endprodukt und ein geringer Ausstoß der Heißpressen sowie ein relativ hoher Ausschuß negativ bemerkbar. Dabei ist beachtlich, daß einer Steigerung der Preßtemperaturen, um im Inneren der Matte schneller die zum Aushärten des Bindemittels notwendigen Temperaturen zu erreichen, insofern Grenzen gesetzt sind, als daß beim Heißpressen der Matte sehr schnell verdampfte Substanzen, insbesondere Wasserdampf die Qualität der Span- bzw. Fasermatte beeinträchtigen.

ERSATZBLATT

Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art derart weiterzuentwickeln, daß stabile Span- oder Faserplatten mit einem geringeren Bindemittelanteil erreichbar sind und/oder daß die Preßzeiten verkürzbar sind und/oder daß die Preßtemperaturen herabsetzbar sind.

Bei der Herstellung von aminoplastharzgebundenen Span- und Faserplatten ist es geläufig, verschiedene Katalysatoren, insbesondere Säuren einzusetzen, um die Aushärtung des Aminoplastharzes zu beschleunigen. Beispielsweise ist nach der DE-OS 27 45 809 die Verwendung von Sulfidablauge mit einem pH-Wert von 4,0 in einem Feststoffanteil von etwa 10 Gewichts-% an dem Aminoplastharz bekannt.

Bei der Herstellung von Span- und Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels werden bislang keine Katalysatoren eingesetzt. Dies ist angesichts des langen Zeitraums, über den dieses Verfahren bereits bekannt sind, zunächst überraschend und wohl darauf zurückzuführen, daß befürchtet wird, ein möglicher Katalysator würde zu Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der offenen Lagerzeit der beleimten Späne bzw. Fasern zwischen der Beleimung und dem Heißverpressen führen. Ein bereits während der offenen Lagerzeit, die typischerweise im Bereich von 15 bis 30 Minuten liegt, erfolgendes Aushärten des Bindemittels reduziert dessen Klebwirkung. Dies ist insbesondere bei der vergleichsweise geringen Klebwirkung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels beachtlich.

Bei der Durchführung der Polyurethanreaktion zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen aus Polyol und Isocyanat ist die Verwendung von Katalysatoren geläufig. Laut dem Merkblatt "Bayer-Polyurethane", Ausgabe 1.97 sind als Aktivatoren für die Polyurethanreaktion tertiäre Amine und Organozinnverbindungen gebräuchlich. Hierbei sind tertiäre Amine mit NCO-

ERSATZBLATT

reaktiven Gruppen insofern vorteilhaft, als daß diese nach der Durchführung der Polyurethanreaktion chemisch in den Polyurethan-Schaumstoff eingebaut und damit inaktiviert sind.

Eine Verwendung von Katalysatoren, deren Einsatz bei der Durchführung der Polyurethanreaktion zur Gewinnung von Polyurethan-Schaumstoffen gebräuchlich ist, erscheint dem Fachmann bei der Herstellung von Span- oder Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels grundsätzlich unmöglich. Hierbei ist zu beachten, daß die Polyurethanreaktion eine schnelle Reaktion ist, die im Rahmen der Polyurethan-Schaumstoff-Gewinnung auch bei niedrigen Temperaturen sofort mit dem Vermischen des Polyols mit dem Isocyanat unter Anwesenheit des Katalysators einsetzt. Dies läßt befürchten, daß bei Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels unter Zusatz von eine Polyurethanreaktion beschleunigenden Katalysatoren die beleimten Späne oder Fasern bereits nach einer offenen Lagerzeit von wenigen Minuten nicht mehr zu einer stabilen Span- bzw. Faserplatte verpreßt werden könnten, da die Klebwirkung des Bindemittels weitgehend, wenn nicht gar vollständig zurückgegangen, d. h. aufgebraucht wäre.

Bei der Herstellung von Span- oder Faserplatten sind tertiäre Amine als Katalysatoren, die ein Aushärten des Bindemittels beim Heißverpressen beschleunigen, nicht bekannt.

Die US-PS 47 72 442 offenbart ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art zur Herstellung von Span- oder Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels, wobei eine fetthaltige Substanz als Ablösehilfsmittel für die heißverpreßte Span- bzw. Faserplatte von den Preßblechen der Heißpresse verwendet wird. In einem Ausführungsbeispiel wird das Ablösehilfsmittel in einer wässriger Emulsion aufgebracht, der Triethanolamin als Emulgator zugesetzt ist. Von katalytischen Effekten des Triethanolamins hinsichtlich des Bindemittels berichtet die US-PS 47 72 442 nicht.

ERSATZBLATT

Aus der DE-OS 34 38 735 ist ein Bindmittelzusatz für die Herstellung von aminoplastharzgebundenen Span- und Faserplatten bekannt. Der Bindemittelzusatz soll die flammhemmenden Eigenschaften der Span- bzw. Faserplatte verbessern, ohne ihre Stabilität zu beeinträchtigen. Bestandteile des Bindemittelzusatzes sind neben Borsäure beispielsweise ein wasserlösliches Amin oder Polyamin sowie eine weitere wasserlösliche Verbindung mit mindestens einer organisch gebundenen Hydroxylgruppe oder ein flüssiger Alkohol. Dabei kann dem im wesentlichen aus Aminoplastharz bestehenden Bindemittel auch Isocyanat als NCO-Gruppen aufweisender Bindemittelanteil zugesetzt sein. Eine katalytische Wirkung der Amine oder Polyamine als solche auf die Aushärtung des Bindemittels kann der Fachmann der DE-OS 34 38 735 nicht entnehmen. Insbesondere ergibt sich hieraus keine unmittelbare Verknüpfung der Amine mit NCO-Gruppen aufweisenden Bindemitteln, insofern diese allein als Bindemittel Verwendung finden.

Aus diesen Gründen ist es überraschend, daß die Aufgabe der Erfindung dadurch gelöst wird, daß dem NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittel ein eine Polyurethanreaktion beschleunigender Katalysator zugesetzt wird. Entgegen aller Erwartungen sind verschiedene bekannte, die Polyurethanreaktion bei der Gewinnung von Polyurethan-Schaumstoffen beschleunigenden Katalysatoren als Zusatz zu dem bei der Herstellung von Span- oder Faserplatten verwendeten, NCO-Gruppen als reaktive Gruppen aufweisenden Bindemittel geeignet. Gerade der bislang als kritisch angesehene Erhalt der Klebewirkung des Bindemittels während der offenen Lagerzeit der beleimten Späne bzw. Fasern hat sich dabei als weitgehend problemlos herausgestellt. Offene Lagerzeiten von bis zu 30 Minuten und darüber zeigen bei sorgfältiger Auswahl des Katalysators aus den handelsüblichen, eine Polyurethanreaktion beschleunigenden Hilfsstoffen keinen merklichen Einfluß auf den Wirkungsgrad des mit dem Katalysator versetzten Bindemittels beim Heißverpressen. Zugleich lassen sich die Preßzeiten um bis zu ca. 30 %

ERSATZBLATT

verkürzen, ohne daß merkliche Qualitätseinbußen auftreten. Vielmehr wird sogar eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Span- bzw. Faserplatte beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch den Katalysator beim Heißen der beleimten Späne bevorzugt die Ausbildung von Urethanbindungen zwischen den lignocellulosehaltigen Spänen bzw. Fasern und dem NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittel erfolgt, während der Anteil der bindemittelinternen Polyharnstoffbindungen entsprechend zurückgeht. Alternativ oder parallel zu der Preßzeitverkürzung ist eine Herabsetzung der Preßtemperatur von bis zu ca. 30 K möglich. Dies führt zu einem merklich verringerten Ausschuß durch Wasserdampfschäden.

Es versteht sich, daß nicht alle eine Polyurethanreaktion beschleunigenden Katalysatoren als Zusatz zu dem Bindemittel bei der Herstellung von Span- und Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels gleichermaßen gut geeignet sind. Prinzipiell erscheinen jedoch alle bekannten Typen von eine Polyurethanreaktion beschleunigenden Katalysatoren einsetzbar. Unter Berücksichtigung der im folgenden beschriebenen Ausführungsformen des Verfahrens zur Herstellung von Span- oder Faserplatten läßt sich ein besonders gut geeigneter Katalysator problemlos auswählen.

Das Bindemittel kann in einer wässrigen Suspension und/oder Emulsion auf die Späne oder Fasern aufgetragen werden, wobei der Katalysator in dem Wasser gelöst ist. Ein wasserlöslicher Katalysator hat insbesondere den Vorteil, daß er fein und gleichmäßig in dem Bindemittel verteilbar ist. So reichen geringere Einsatzmengen des in der Regel hochpreisigen Katalysators aus, als wenn der Katalysator wasserunlöslich ist und in dem Wasser dispergiert werden muß. Das Aufbringen des NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels auf die Späne bzw. Fasern in Form einer wässrigen Suspension bzw. Emulsion ist ein übliches Verfahren bei der Herstellung von Span- und Faserplatten. Ebenso ist die Verwendung von Suspensionen bzw. Emulsionen auf

ERSATZBLATT

der Basis von Toluol gebräuchlich. Hier wäre der Katalysator dem Bindemittel entsprechend über das Toluol zuzusetzen.

Der Katalysator kann eine Hydroxylgruppe aufweisen. Die Hydroxylgruppe des Katalysator ist u. a. ein Hinweis auf die Wasserlöslichkeit des Katalysators.

Der Katalysator kann beim Verpressen chemisch in die Span- bzw. Faserplatte eingebaut werden. Ein nach dem Heißverpressen fest eingebundener Katalysator ist chemisch aktiviert. Dies ist von besonderer Bedeutung, da die eine Polyurethanreaktion beschleunigenden Katalysatoren im ungebundenen Zustand fast durchgängig stark irritierende, zum Teil sogar toxische Eigenschaften aufweisen. Diese irritierende oder gar toxische Wirkung kommt jedoch nach dem chemischen Einbau des Katalysators in die Span- bzw. Faserplatte nicht mehr zum Tragen.

Der Katalysator kann ein tertiäres Amin sein. Amine sind die bekannteste Gruppe von eine Polyurethanreaktion beschleunigenden Katalysatoren. Bei der Herstellung von Span- und Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels erweisen sich gerade die tertiären Amine als vorteilhaft. Diese werden beim Heißverpressen der beleimten Späne fest in die entstehenden Bindungen eingebaut und dadurch chemisch inaktiviert, wenn sie eine NCO-reaktive Gruppe aufweisen. Sekundäre und primäre Amine werden durch eine NH/NCO-Reaktion immer in dem NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittel gebunden.

Zur Durchführung der Erfindung erscheinen insbesondere die Ether- und aliphatischen Amine geeignet.

Sollten im Einzelfall Probleme mit herkömmlichen, handelsüblichen Katalysatoren für eine Polyurethanreaktion hinsichtlich der offenen Lagerzeit bei der Herstellung von Span- oder Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden

ERSATZBLATT

Bindungsmittels auftreten, so können diese durch die Verwendung eines blockierten, durch Wärmezufuhr aktivierbaren Katalysators beseitigt werden. Auch solche Katalysatoren sind für die Beschleunigung einer Polyurethanreaktion dem Fachmann an sich bekannt.

Besonders einfach kann ein blockierter, durch Wärmezufuhr aktivierbarer Katalysator dadurch erreicht werden, daß der Katalysator durch eine Säure maskiert wird. Bei geeigneter Wahl der Säure zerfällt das entstehende Reaktionsprodukt mit dem Katalysator oberhalb der Temperatur, die charakteristisch für die offene Lagerzeit ist, aber im unteren Bereich der beim Heißverpressen der Späne bzw. Fasern erreichten Temperaturen liegt.

Der Katalysator kann in einer Konzentration zwischen 2,0 und 0,001 Gewichts-% bezogen auf das Bindemittel eingesetzt werden. Insbesondere erweisen sich Konzentrationen zwischen 0,5 und 0,005 Gewichts-% bei der Herstellung von Span- und Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels als geeignet. Die niedrigen Anteile, in denen der eine Polyurethanreaktion beschleunigende Katalysator zur Entfaltung der gewünschten Wirkung ausreicht, machen deutlich, daß er, obwohl er möglicherweise chemisch in das Reaktionsprodukt eingebaut wird, ein echter Katalysator im klassischen Sinne ist und keinen eigentlichen Reaktionspartner darstellt. Die geringen notwendigen Konzentrationen sind außerdem Voraussetzung dafür, daß die Herstellung von Span- und Faserplatten unter Verwendung des Katalysators wirtschaftliche Vorteile aufweist. Es wäre unsinnig, wenn die erreichbare Preßzeitverkürzung von etwa 30 % bzw. die erreichbare Preßtemperaturverringerung von etwa 30 K bzw. die Bindemittelsparung durch einen erhöhten finanziellen Einsatz für den Katalysator mehr als vollständig oder auch nur vollständig ausgeglichen würde.

ERSATZBLATT

Das Bindemittel kann ein Polyisocyanat, insbesondere polymeres 4,4'-Methylendiisocyanat (PMDI) sein. Das bei der Herstellung von Span- und Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels derzeit gebräuchliche PMDI ist in an sich unveränderter Zusammensetzung für die Herstellung von Span- und Faserplatten unter Verwendung eines eine Polyurethanreaktion beschleunigenden Katalysators geeignet.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert und beschrieben.

Auf einer herkömmlichen Produktionsanlage zur Herstellung von Spanplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels wurde dem Bindemittel ein handelsüblicher, eine Polyurethanreaktion beschleunigender Katalysator zugesetzt. Das Bindemittel, ein polymeres 4,4'-Methylendiisocyanat (PMDI), lag in wässriger Emulsion vor. Das Verhältnis der Anteile des Wassers und des PMDI betrug 1 : 1. Das Bindemittel war ein handelsübliches, unmodifiziertes Polyisocyanat (Desmodur 1520 A, Bayer Leverkusen AG). Der eine Polyurethanreaktion beschleunigende Katalysator war ein wasserlösliches, tertiäres Amin (TEXACAT-DPA, Texaco-Chemical Deutschland GmbH) und wurde dem Wasseranteil der Bindemittlemulsion in einer Konzentration zugesetzt, die 0,5 Gewichts-% des PMDI-Anteils der Emulsion entsprach. Mit der so angereicherten Bindemittlemulsion wurden Späne in üblicher Weise beleimt. Anschließend wurde nach dem Formen einer Matte aus den Spänen und dem Verpressen der Matte zu einer Spanplatte unter Einwirkung von Wärme die Qualität der resultierenden Spanplatten in Abhängigkeit von der Preßzeit untersucht. Auch bei einer die übliche Preßzeit um ca. 25 % unterschreitenden Preßzeit wurden noch keine die Handelsfähigkeit der Spanplatte beeinträchtigenden Qualitätseinbrüche beobachtet. Stattdessen zeigten sich verbesserte mechanische Eigenschaften der beurteilten Spanplatten, die noch deutlich unterhalb der üblichen Preßzeit auftraten. Hinsichtlich der offenen Lagerzeit wurde bis zu 30

ERSATZBLATT

Minuten keine signifikante Herabsetzung der Klebewirkung des Bindemittels festgestellt. Hiermit ist der gesamte Bereich der üblichen offenen Lagerzeiten abgedeckt. Insgesamt stellt sich heraus, daß das neue Verfahren zur Herstellung von Span- oder Faserplatten unter Verwendung eines NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittels und eines eine Polyurethanreaktion beschleunigenden Katalysators auf herkömmlichen Produktionsanlagen gefahren werden kann und bei gleichbleibender Qualität der Produkte den Ausstoß dieser Produktionsanlagen um bis zu einem Drittel steigert. Der hierfür zu leistende finanzielle Einsatz hinsichtlich des Katalysators ist angesichts der erreichbaren Vorteile vergleichsweise gering.

ERSATZBLATT

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

1. Verfahren zur Herstellung von Span- oder Faserplatten, wobei lignocellulosehaltige Späne oder Fasern mit einem NCO-Gruppen aufweisenden Bindemittel beleimt, zu einer Matte geformt und unter Einwirkung von Wärme zu der Span- bzw. Faserplatte verpreßt werden, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bindemittel ein eine Polyurethanreaktion beschleunigender Katalysator zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in einer wässrigen Suspension oder Emulsion auf die Späne oder Fasern aufgebracht wird, wobei der Katalysator in dem Wasser gelöst ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Hydroxylgruppe aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator beim Verpressen chemisch in die Span- bzw. Faserplatte eingebaut wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein tertiäres Amin ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Ether- oder ein aliphatisches Amin ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein blockierter, durch Wärmezufuhr aktivierbarer Katalysator ist.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch eine Säure maskiert wird.

ERSATZBLATT

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einer Konzentration zwischen 2,0 und 0,001 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 und 0,005 Gew.-% bezogen auf das NCO-Gruppen aufweisende Bindemittel eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das NCO-Gruppen aufweisende Bindemittel ein Polyisocyanat, insbesondere polymeres 4,4'-Methylendiisocyanat (PMDI) ist.

ERSATZBLATT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. 5 : B27N 3/00, C08G 18/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 5 : B27N, C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A1, 0039137 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED), 4 November 1981 (04.11.81), claims 1-8	1-10
X	EP, A1, 0133680 (BAYER AG), 6 March 1985 (06.03.85), abstract	1-10
X	EP, A1, 0173866 (JIM WALTER RESEARCH CORP.), 12 March 1986 (12.03.86), example 1 and 2	1-10
X	DE, A1, 2711958 (BAYER AG), 21 September 1978 (21.09.78), page 18 - page 19, claims 1 and 6	1-10
P,X	WO, A1, 9314138 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT), 22 July 1993 (22.07.93), page 7, line 22 - line 30	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 1993 (30.11.93)

Date of mailing of the international search report

22 December 1993 (22.12.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

SA 3684

16/10/93

International application No.

PCT/EP 93/02358

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0039137	04/11/81	AU-A- 6912381 GB-A- 2076414 JP-A- 57000117	05/11/81 02/12/81 05/01/82
EP-A1- 0133680	06/03/85	CA-A- 1225808 DE-A- 3328662 DE-A- 3470752 JP-C- 1672967 JP-B- 3039530 JP-A- 60055016 US-A- 4608407	25/08/87 21/02/85 01/06/88 12/06/92 14/06/91 29/03/85 26/08/86
EP-A1- 0173866	12/03/86	US-A- 4609513 US-A- 4752637	02/09/86 21/06/88
DE-A1- 2711958	21/09/78	NONE	
WO-A1- 9314138	22/07/93	DE-A- 4200324	15/07/93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/93/02358

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: B27N 3/00, C08G 18/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: B27N, C08G

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A1, 0039137 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED), 4 November 1981 (04.11.81), Ansprüche 1-8	1-10
	--	
X	EP, A1, 0133680 (BAYER AG), 6 März 1985 (06.03.85), Zusammenfassung	1-10
	--	
X	EP, A1, 0173866 (JIM WALTER RESEARCH CORP.), 12 März 1986 (12.03.86), Beispiel 1 and 2	1-10
	--	
X	DE, A1, 2711958 (BAYER AG), 21 September 1978 (21.09.78), Seite 18 - Seite 19, Ansprüche 1 and 6	1-10
	--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nadellegend ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30 November 1993

22. 12. 93

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL-2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

JACK HEDLUND

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/93/02358

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO, A1, 9314138 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT), 22 Juli 1993 (22.07.93), Seite 7, Zeile 22 - Zeile 30 -- -----	1-10

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: 16/10/93

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02358

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0039137	04/11/81	AU-A- 6912381 GB-A- 2076414 JP-A- 57000117	05/11/81 02/12/81 05/01/82
EP-A1- 0133680	06/03/85	CA-A- 1225808 DE-A- 3328662 DE-A- 3470752 JP-C- 1672967 JP-B- 3039530 JP-A- 60055016 US-A- 4608407	25/08/87 21/02/85 01/06/88 12/06/92 14/06/91 29/03/85 26/08/86
EP-A1- 0173866	12/03/86	US-A- 4609513 US-A- 4752637	02/09/86 21/06/88
DE-A1- 2711958	21/09/78	KEINE	
WO-A1- 9314138	22/07/93	DE-A- 4200324	15/07/93